Ueber Darstellung und Verhalten einiger Depside.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Kurt Hoesch
aus Düren (Rheinland).

Tag der Promotion: 29. November 1911.

56

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**
Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Verlagshandlung, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0061

Seitdem man erkannt hat, daß die Natur zur Herstellung ihrer so kunstvollen und vielgestaltigen Gebilde keine anderen Bausteine verwendet als die dem Chemiker zur Verfügung stehenden, hat man mit Erfolg eine Reihe von Synthesen unternommen, die auf die Gewinnung natürlich vorkommender Stoffe abzielen. Neben dem stolzen Gefühl, der Natur ihr wunderbares Handwerk abzulernen, neben dem Bestreben, zu technisch und sozial wichtigen Produkten auf möglichst einfachem und billigem Wege zu gelangen, sind es auch Gründe rein wissenschaftlicher Art, die eine vielfache Anwendung der chemischen Synthese erforderlich machen. Nur in seltenen Fällen gelingt es nämlich, die Konstitution eines natürlich vorkommenden Stoffes aus seinen Abbauprodukten einwandfrei zu bestimmen, da diese meist aus mehreren verschieden zusammengesetzten, d. h. isomeren Körpern entstanden sein können. Eine solche Isomeriemöglichkeit ist immer dann vorhanden, wenn die einzelnen Komponenten mehrere reaktionsfähige Gruppen enthalten. Sind auch in derartigen Fällen, gestützt auf die Kenntnis verwandter Stoffe, Analogieschlüsse zulässig, so vermag doch allein die Synthese einen einwandsfreien Konstitutionsbeweis zu liefern. Nimmt man nämlich, bevor man zum eigentlichen Aufbau schreitet, einem Teile jener Gruppen die Reaktionsfähigkeit, indem man dieselben durch chemisch inaktive ersetzt oder schützt, so gelingt es, den Verlauf der Synthese ein-

deutig zu gestalten und dadurch die Konstitution des zusammengesetzten Körpers festzustellen. Ein Vergleich desselben mit dem natürlich vorkommenden kann alsdann angestellt werden, falls die nachträgliche Beseitigung der schützenden Hilfsgruppen in glatter Weise gelingt.

Zuweilen aber stößt dieses die wissenschaftliche Synthese kennzeichnende Verfahren infolge der Konstitutionseigenart gewisser Körperklassen auf erhebliche Schwierigkeiten. So zeigten sich bis vor kurzem die Phenolcarbonsäuren, das sind Säuren, die neben dem reaktionsfähigen Carboxyl noch eine oder mehrere ebensolche Hydroxylgruppen an einen aromatischen Kern gebunden enthalten, für die Verwendung zu Synthesen, besonders zum Aufbau von Polyphenolcarbonsäuren äußerst unzugänglich. Das gewöhnliche Verfahren: durch Chlorieren eine Säure kuppelungsfähig zu gestalten, ließ sich nämlich, wegen der Empfindlichkeit der Hydroxylgruppen chlorierenden Mitteln gegenüber, bisher nur durch Einführung der schützenden Acetyl- und Benzoylgruppen ermöglichen. Letztere konnten aber nach erfolgter Kuppelung nicht ohne tiefgreifende Veränderung und Rückspaltung des Kuppelungsproduktes beseitigt werden.

Diese Schwierigkeit lehrte nun E. Fischer durch ein Verfahren überwinden, welches er in vier, unter dem Titel: „Ueber die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung zu Synthesen“[1] erschienenen Abhandlungen beschrieben hat. Er fand, daß die Chlorierung der Phenolcarbonsäuren erreicht werden kann, wenn man ihre

---

1. Ber. d. deutschen chem. Ges. 41, 2875; 42, 215, 1015; Ann. d. Chemie 372, 32.

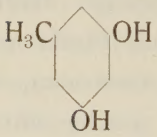
Hydroxyle durch Einführung von Carbalkyloxygruppen schützt, die nach erfolgter Kuppelung durch Verseifen mit Ammoniak in glattester Weise wieder beseitigt werden können. Ist die zweite Komponente ebenfalls eine Phenolcarbonsäure, so tritt beim Kuppeln in alkalischer oder Dimethylanilinlösung der Säurerest in das Hydroxyl dieser Säure ein. Dabei muß natürlich, wenn letztere mehrere Hydroxylgruppen enthält, durch Carbomethoxylieren dafür Sorge getragen werden, daß nur eine derselben, und zwar die gewünschte, der Kuppelung zugänglich bleibt. Die dadurch entstehenden Polyphenolcarbonsäuren bezeichnet man nach dem Vorschlag von E. Fischer und Karl Freudenberg[2] als „Depside".

Die Entdeckung dieser Methode, welche die oben bezeichneten Merkmale einer unzweideutigen Synthese in größter Oekonomie vereint, war um so wertvoller, als man in der Pflanzenwelt eine Reihe solcher Depside vermutete. Neben den Gerbstoffen sind es vor allem die Flechten, diese über die ganze Erde verbreiteten, an Gesteinen, Sträuchern und Bäumen haftenden Parasiten, welche unter den aus ihnen isolierten Körpern eine Anzahl von Säuren mit deutlichem Depsidcharakter besitzen. Wir verdanken es wohl dem eigenartigen Reiz dieser in buntester Mannigfaltigkeit auftretenden, aus symbiotischer Vereinigung von Pilz und Alge gebildeten Doppelwesen, daß sich mehrere namhafte Chemiker das Studium derselben zur Lebensaufgabe gemacht und bis jetzt etwa 180 verschiedene Flechtenstoffe isoliert

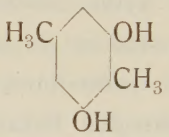
2. Pat. Nr. 1639, 171 v. 12. Dez. 1899.

haben[3]. Wenn auch viele dieser Körper nicht genügend untersucht sind, um eine Vermutung über ihre Konstitution zuzulassen, so kann man sich dagegen von anderen aus ihrem Verhalten chemischen Reagenzien gegenüber ein deutliches Bild machen.

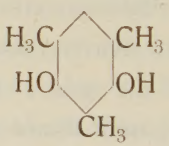
Die im folgenden angeführten Flechtenstoffe, welche alle beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd in einfachere Phenolcarbonsäuren bezw. deren Zerfallprodukte gespalten werden, besitzen deutlich Depsidcharakter. Sie sind nämlich sämtlich einbasische, in acetonischer Lösung Lakmus rötende Säuren und können somit weder zwischen zwei Hydroxylen noch zwischen zwei Carboxylen, sondern nur nach dem Schema der Depside gekuppelt sein. Die beim Verseifen aus ihnen entstehenden Spaltprodukte seien hier zum besseren Verständnis des Folgenden aufgeführt:



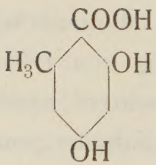
Orcin



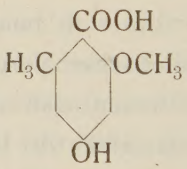
β-Orcin



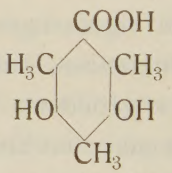
Mesorcin



Orsellinsäure

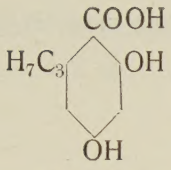


Everninsäure

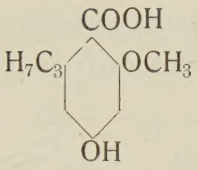


Coccellinsäure

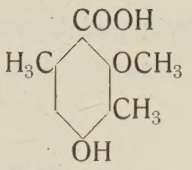
3. Gute Uebersicht in Abderhaldens biochemischem Handlexikon. Bd. VII, S. 32 — 144, bearb. v. O. Hesse.



Divarsäure



Divacicatinsäure



Rhizoninsäure

Die Konstitutionsformeln dieser sechs einfachen Phenolcarbonsäuren entsprechen mit größter Wahrscheinlichkeit den dafür angegebenen Schemata, wenn anders die vorstehenden, heute geltenden Formeln des Orcins, β-Orcins und Mesorcins, auf welche Körper sich jene Säuren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff zurückführen lassen, zutreffend sind. Von den angeführten Säuren zersetzen sich die mit ortho-ständigem Hydroxyl behafteten, also die Orsellinsäure und die Divarsäure[4] schon beim Kochen mit Wasser, während die übrigen selbst beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd eine gewisse Beständigkeit zeigen. Diese Beobachtungen sowie die Erfahrung, daß bei mehreren für die Kuppelung verfügbaren Hydroxylgruppen im allgemeinen die para-ständige bevorzugt wird, war maßgebend für die Aufstellung der folgenden, unsern Flechtendepsiden zugeschriebenen Konstitutionsformeln, die aber mit Sicherheit nur, wie eingangs dargelegt, durch die Synthese ermittelt werden können.

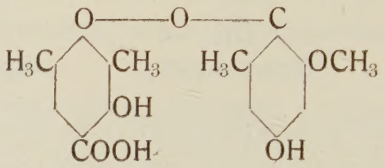
1. Die Armorsäure

$C_{18}H_8O_7$

findet sich in Ramalina armorica Nyl[5]. Beim Kochen mit Baryumhydroxyd scheint sie unter Kohlensäureentwicklung in

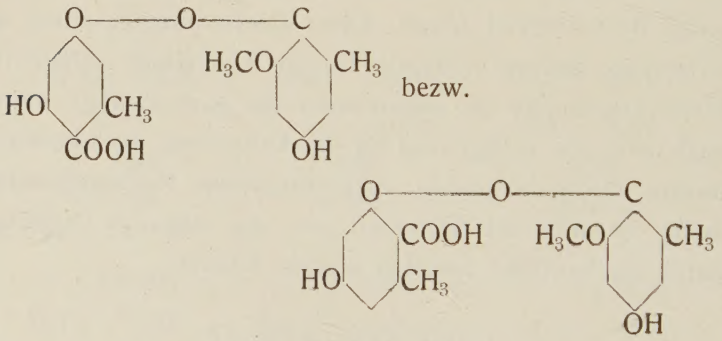
4. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 83, 22 (1911).
5. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 76, 7 (1907).

β-Orcin und Everninsäure zu zerfallen, woraus man für sie auf folgenden Bau schließen darf:



2. Evernsäure und
3. Ramalsäure } $C_{17}H_{16}O_7$

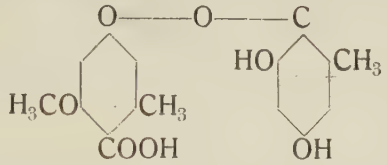
Diese beiden isomeren Säuren finden sich in Flechten der Evernia- und Ramalinaarten[6]. Durch Kochen mit Barytwasser zerfallen sie unter Kohlensäureentwicklung zu Orcin und Everninsäuren. Es ist ihnen also folgender Bau zuzuschreiben:



Die Frage, welche von beiden Formeln der Evernsäure, welche der Ramalsäure zukommt, kann nur durch die Syn-

6. Hesse, Ann. d. Chem. 117, 298. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie. 57, 246, 249. Zopf, Ann. d. Chem. 297, 300, 306. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 253.

these beantwortet werden. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß eine von ihnen die dritte Isomeriemöglichkeit:

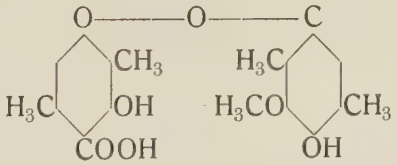


erfülle. Diese Konstitution eignet vielmehr der später zu erwähnenden Umbilicarinsäure, die gegen Kochen mit Barytwasser ziemlich beständig ist, was eine im Hydroxyl gekuppelte Orsellinsäure nicht zu sein pflegt.

4. Barbatinsäure oder Rhizonsäure

$C_{19}H_{20}O_7$

kommt in den Flechten der Usnea-, Alectoria- und Rhizocarponarten[6a] vor. Sie wird durch Kochen mit Baryumhydroxyd zu β-Orcin und Rhizoninsäure unter Kohlensäureentwicklung zersetzt und ist demnach wohl in folgender Weise konstituiert:



5. Coccellsäure

$C_{20}H_{22}O_7$.

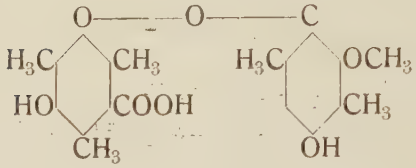
Sie findet sich in den Flechten der Cladoniaarten[7] und zerlegt

---

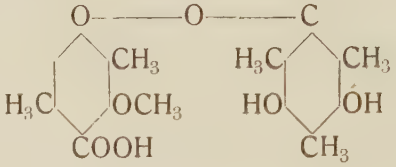
6a. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 57, 238; 58, 527; 65, 539; 68, 12; 73, 117 129, 131. Zopf, Ann. d. Chem. 306, 298; 324, 60.

7. Hesse, Ann. d. Chem. 284, 175; Hesse, Journ. f. prakt.

sich durch Kochen mit Baryt in Rhizoninsäure und Coccellinsäure, ein Verhalten, welches für sie eine der beiden folgenden Konstitutionen wahrscheinlich macht:



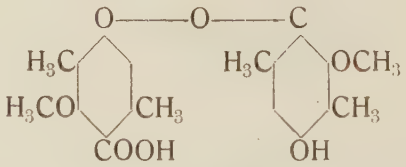
oder



6. Dirhizoninsäure

$C_{20}H_{22}O_7$.

Sie findet sich in Usneaflechten und ist mit der Coccellsäure isomer[8]. Im Gegensatz zu dieser liefert sie aber bei längerem Erhitzen mit Baryumhydroxyd als einziges Spaltprodukt Rhizoninsäure. Ihre Formel ist demnach:



Von der in derselben Flechte vorkommenden Barbatinsäure

Chem. 57, 274, 427; 62, 447. Zopf, Ann. d. Chem. 327, 339; 300, 330.

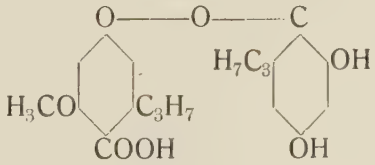
8. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 73, 120.

unterscheidet sie sich nur durch das an Stelle des Hydroxyls dem freien Carboxyl benachbarte Methoxyl, ein Umstand, der ihr, wie früher erwähnt, im Gegensatze zu dieser, gegen Erhitzen mit Barytwasser eine gewisse Beständigkeit verleiht und dadurch die Trennung beider Säuren ermöglicht.

7. Divaricatsäure

$C_{22}H_{26}O_7$

aus den Flechten der Everniaarten dargestellt[9], ist ziemlich beständig gegen Baryumhydroxyd. Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt sie aber in Divaricatin- und Divarsäure, welch letztere sofort in Propylorcin und Kohlensäure weitergespalten wird. Wegen der Beständigkeit der Divaricatsäure selbst und der Zersetzlichkeit der Divarsäure muß in dem Depsid das Carboxyl der letzteren als nicht freibestehend angenommen und der folgenden, von Hesse vorgeschlagenen Konstitutionsformel zugestimmt werden:



Als am weitesten verbreitet und am besten untersucht reihen sich diesen Säuren an:

---

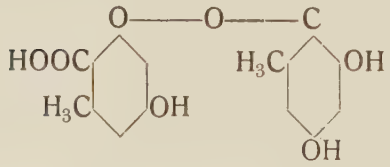
9. Hesse, Journal f. prakt. Chem. 57, 364; 62, 468; 83, 22. Zopf, Ann. d. Chem. 297, 298, 303; 300, 352, 355; 336, 54.

8. Die Lecanorsäure und ihre Isomere,

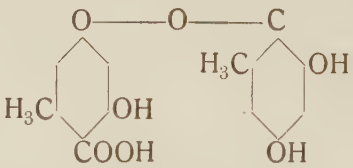
9. die Gyrophorsäure

$C_{16}H_{14}O_7$,

deren erstere in vielen Roccella-, Lecanora- und Parmeliaarten vorkommt, während die letztere die Gyrophora- und einige Parmelia-Flechten charakterisiert[10]. Beide sind Diorsellinsäuren und liefern schon beim Kochen mit Wasser sowie durch gelindes Erhitzen mit Baryumhydroxyd Orcin und Orsellinsäure, beim Kochen mit Alkohol den Ester der letzteren. Die beiden Konstitutionsmöglichkeiten werden durch folgende Schemata erläutert, wobei die Entscheidung über die Zuweisung derselben an die beiden isomeren Säuren der Synthese überlassen bleibt:



und



Ein Derivat der Lecanorsäure

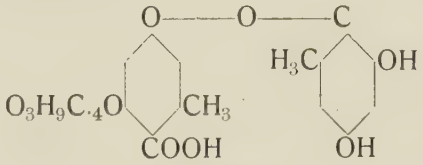
10. die Erythrinsäure

$C_{20}H_{22}O_{10}$

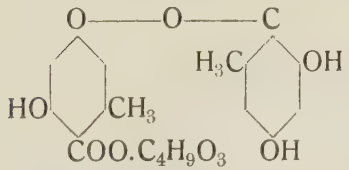
ist gleichfalls in vielen Flechten der Roccellaarten[11] anzu-

10. Quellenang. s. Biochemisches Lexikon von Abderhalden Bd. VII, 82, 83, 84.

treffen, wird aber daraus meist als neutral reagierendes Erythrin gewonnen, zu welchem sie sich beim Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton umlagert. Beim Kochen mit Wasser zerfallen beide unter Kohlensäureentwicklung zu Orcin und Picroerythrin (Erythroorsellinsäure), welch letzteres durch Erhitzen mit Barytwasser in d l-Erythrit, Orcin und Kohlensäure zerlegt wird. Man kann sich daher wohl Hesse anschließen, der im Erythrin ein Lecanorylerythrit, in der Erythrinsäure eine Erythrolecanorsäure erblickt. Zu der Annahme aber, daß diese Körper Derivate der Lecanorsäure und nicht der Gyrophorsäure sind, berechtigt die größere Verbreitung der ersteren und ihr Vorkommen in denselben Flechtenarten. Nimmt man nun für die Lecanorsäure die Kuppelung am orthoständigen Hydroxyl an, so gelangt man zu den folgenden Konstitutionsformeln:



Erythrinsäure



Erythrin

Als letzter, den Depsidcharakter deutlich zeigender Flechtenstoff ist zu erwähnen:

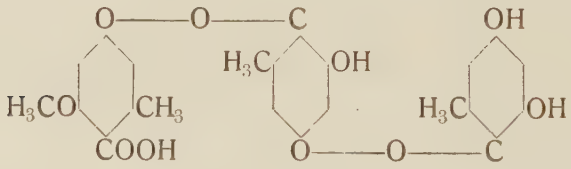
---

11. Abderhaldens biochemisches Lexikon Bd. VII, 70.

11. die Umbilicarsäure

$C_{25}H_{22}O_{10}$,

welche in vielen Gyrophoraflechten gefunden wird[12] und ein Tridepsid zu sein scheint. Sie zerfällt nämlich bei kurzem Kochen mit Baryumhydroxyd in Orsellinsäure und Umbilicarinsäure, welch letztere, wie schon erwähnt, erst nach längerem Erhitzen mit Barytwasser in Everninsäure und Orcin zerlegt werden kann. Da ferner die Umbilicarsäure durch Kochen mit Jodwasserstoff als einzige Zersetzungsprodukte Orcin, Jodmethyl und Kohlensäure liefert, so liegt es unter Berücksichtigung ihres Vorkommens in den Gyrophoraflechten nahe, in ihr eine mit einem Gyrophorsäurerest gekuppelte Everninsäure zu erblicken und ihr folgende Konstitution zuzuschreiben:



Hierbei ist für die Gyrophorsäure die Kuppelung im paraständigen Hydroxyl angenommen.

Die vorstehende Uebersicht, die zwar das Zeichen großer Wahrscheinlichkeit, keineswegs aber das der Gewißheit trägt, winkt der Synthese als ein umfangreiches, noch nicht bearbeitetes Gebiet, und so wurde als Gegenstand vorliegender Arbeit der Aufbau des wichtigsten Flechten-

12. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 58, 478; 62, 449; 63, 545. Zopf, Ann. d. Chem. 300, 338; 313, 324; 340, 286.

depsids, der Lecanorsäure, unternommen. Wenn nicht alle Erwartungen trügten, mußte durch Kuppeln des Dicarbomethoxyorsellinsäurechlorids mit Monocarbomethoxyorsellinsäure die Darstellung der Tricarbomethoxyverbindungen der Lecanorsäure oder der Gyrophorsäure und somit die Synthese eines dieser Depside gelingen. Leider scheiterte diese Hoffnung an einem vollständig unvorhergesehenen Hindernis Zwar ließ sich die Orsellinsäure mit Leichtigkeit mono- und dicarbomethoxylieren, ihre Dicarbomethoxy-Verbindung widersetzte sich aber hartnäckig allen Chlorierungsversuchen. Es ist dies um so verwunderlicher, als die nur durch das Fehlen des ortho-ständigen Methyls von der Orsellinsäure unterschiedene β-Resorzylsäure und die mit dieser isomere Gentisinsäure die Chlorierung ihrer Dicarbomethoxy-Verbindungen in glattester Weise zulassen. Es scheint also, daß die dem Carboxyl benachbarte Alkylgruppe in diesem Falle eine sterische Hinderung verursacht. Der Versuch, nach Vorbild des von der Firma Böhringer & Söhne angegebenen Darstellungsverfahrens der Salicylo-Salicylsäure[13] durch Anhydrisierung der Monocarbomethoxyorsellinsäure mit Phosphortrichlorid oder -oxychlorid in Gegenwart tertiärer Basen die Synthese der Lecanorsäure auszuführen, verlief gleichfalls resultatlos. Nun hätte ja ein verschiedenes Verhalten der Lecanorsäure und der Gyrophorsäure beim Carbomethoxylieren in alkalischer Lösung eine gewisse Klarheit über die Struktur der beiden Depside gebracht. Ein solches war aber nicht zu erwarten, da schon die Orsellinsäure in alkalischer Lösung die Carbomethoxylierung sowohl des para- als auch

13. Böhringer u. Söhne. Chem. Centralbl. 1909 II 319, 1283.

des ortho-ständigen Hydroxyls in fast gleich müheloser Weise zuließ. Außerdem erwiesen sich die Carbomethoxyderivate der Lecanorsäure als schwer kristallisierende, meist zersetzliche, sirupöse Körper.

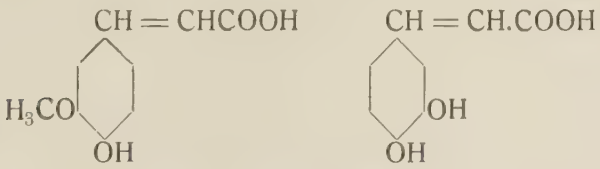
Das soeben angeführte Verhalten der Orsellinsäure rief übrigens eine neue Ueberraschung hervor. Wie nämlich E. Fischer bei der Bearbeitung der Salicylsäure, der β-Resorcylsäure und der Gentisinsäure gefunden hatte[14], ließen diese, ein ortho-ständiges Hydroxyl enthaltenden Phenolcarbonsäuren die Carbomethoxylierung in alkalischer Lösung gar nicht oder doch nur sehr unvollkommen zu. Es mußte hierbei vielmehr die Einführung der Carbomethoxygruppe nach der von F. Hofmann angegebenen Methode[15] durch Verwendung von Dimethylanilin in Benzollösung vorgenommen werden. Die gleiche Beobachtung machte ich bei der in vorliegender Arbeit beschriebenen Carbomethoxylierung zweier anderer mit ortho-ständigem Hydroxyl versehener Phenolcarbonsäuren, der α-(1,2)- und der β-(2,3)-Oxynaphtoesäuren. Beide gestatteten in alkalischer Lösung die Einführung der Carbomethoxygruppe in nur recht unvollkommener Weise, während dieselbe nach dem Hofmannschen Verfahren mit bester Ausbeute gelang. Auch die Synthese der Di-β-oxynaphtoesäuren ließ sich allein durch Kuppeln in Dimethylanilin und Benzol auf befriedigende Art durchführen. Angesichts des davon abweichenden Verhaltens der Orsellinsäure, welche in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit dicarbomethoxyliert werden kann, darf man nicht mehr den Wider-

14. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 215 ff.
15. Pat. Nr. 1639, 171 v. 12. Dez. 1899.

stand des ortho-ständigen Hydroxyls gegen Einführung der Carbomethoxygruppe als prinzipiell ansehen, wenn man nicht die heute geltende Konstitutionsformel der Orsellinsäure, welche allein durch den Bau des auf recht verschlungenem Wege synthetisierten Orcins begründet wird, umstoßen will.

Der Mißerfolg, der die Synthese der Lecanorsäure betroffen, wird auch für den Aufbau der ähnlich zusammengesetzten Divaricatsäure und Umbilicarsäure zu erwarten sein. Ob sich dagegen die den übrigen Flechtendepsiden zugrunde liegende Evernin-, Coccellin- und Rhizoninsäure chlorierenden Stoffen gegenüber ebenso unzugänglich zeigen, bedarf noch der Untersuchung.

Nach dem mißlungenen Vorstoß in das Reich der Flechtenstoffe wurde begreiflicherweise der Wunsch rege, der geistreichen Fischerschen Synthese auf einem anderen Gebiete Erfolge zu erringen, und zu dem Zweck an die Erforschung einer weiteren Gruppe von Naturprodukten herangetreten, in welchen sich ebenfalls Depside vermuten ließen. Aus einigen Ueberwallungsharzen hatten sich nämlich gleichfalls Phenolcarbonsäuren, und zwar Derivate der Oxyzimtsäuren isolieren lassen. So fand M. Bamberger[16] in dem Ueberwallungsharz der Schwarzföhre:



Ferulasäure und Kaffeesäure

16. Monatshefte 12, 441; 15, 505; 18, 481.

in dem der Fichte

p-Cumarsäure

Da nun diese Säuren durch Auskochen der Harze mit Wasser gewonnen wurden, so war ihr Vorkommen in diesen als leicht zersetzliche Polyphenolcarbonsäuren nicht ausgeschlossen. Um das Verhalten derartiger Depside kennen zu lernen, wurde die Synthese der Diferulasäure in Angriff genommen, welche auch nach manchen Mißerfolgen in guter Ausbeute gelang. Dieses Depsid zeigte sich aber kochendem Wasser gegenüber als beständig und ist demnach nicht die Muttersubstanz der aus dem Schwarzföhrenharze gewonnenen Ferulasäure: ein Schluß, welcher sich wohl mit einiger Berechtigung auf ihre nahen Verwandten, die Kaffeesäure und die p-Cumarsäure ausdehnen läßt und die Annahme Bambergers bestätigt, der diese Säuren in den Harzen präformiert oder als Resinolester befindlich vermutet.

Im Anschluß an die Darstellung der Diferulasäure wurde dann noch das früher von E. Fischer[17] beschriebene o-Carbomethoxycumaroylchlorid zur Synthese der Di-o-cumarsäure verwandt.

Im Hinblick auf ihre ursprünglichen Ziele erfolglos, muß sich somit die vorliegende Arbeit begnügen, einen Beitrag zur Kenntnis der Darstellung und Eigenschaften einer nicht

---

17. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 227.

unwichtige Naturprodukte umfassenden Klasse von Körpern geliefert und die Zahl der bisher synthetisch gewonnenen Depside um folgende vermehrt zu haben:

1. α-Oxynaphtoyl-p-oxybenzoesäure.
2. Di-β-oxynaphtoesäure.
3. Feruloyl-p-oxybenzoesäure.
4. Diferulasäure.
5. Di-o-cumarsäure.

α-Carbomethoxy-oxynaphtoesäure.

$CH_3O_2CO(1).C_{10}H_6.COOH(2).$

Die Reinigung der technisch dargestellten α-Oxynaphtoesäure läßt sich durch Umkristallisieren aus ziemlich viel Acetylentetrachlorid erzielen. Sie ist aber für die Carbomethoxylierung überflüssig, da man auch bei unreinem Ausgangsmaterial die Carbomethoxyverbindung mit größter Leichtigkeit in vollständig reiner Form erhalten kann.

25 g technische α-Oxynaphtoesäure werden in 80 ccm trocknem Benzol suspendiert und mit 32,2 g Dimethylanilin (2 Mol.) versetzt. Zu diesem gut gekühlten Gemisch bringt man unter kräftigem Schütteln im Laufe einer halben Stunde 13,8 g (1,1 Mol.) chlorkohlensaures Methyl. Allmählich geht die Oxynaphtoesäure ganz in Lösung und bei Beendigung der Reaktion, die sich durch das Verschwinden des Chloridgeruches kundtut, ist eine klare braune Flüssigkeit entstanden. Von etwa vorhandenen Verunreinigungen wird abfiltriert und das Filtrat mit überschüssiger verdünnter Salzsäure so lange durchgeschüttelt, bis sich aus der Benzolschicht eine hellbraun

gefärbte, zähflüssige Masse ausscheidet. Dieselbe wird von der wässrigen Schicht getrennt, auf der Nutsche abgepreßt und mehrfach mit kaltem Benzol gewaschen, bis dasselbe vollständig farblos abläuft. Nachdem man alsdann das Produkt im Vakuumexsikkator über Paraffin vom Benzol befreit hat, zeigt seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid kaum noch Blaufärbung. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 10 Teilen heißem Chloroform gelöst, aus welchem die α-Carbomethoxyoxynaphtoesäure beim Erkalten in großen glänzenden Tafeln kristallisiert.

Für die Analyse wurde bei 56° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1534 g Subst.: 0,3558 g CO_2; 0,0580 g H_2O.

Für $C_{13}H_{10}O_5$ (246,08):

Ber.: C 63,39; H 4,10.

Gef.: C 63,26; H 4,23.

Die Säure schmilzt bei 127—128° (korr.) unter Zersetzung und zeigt auch bei längerem Erhitzen auf 100° starkes Blasenwerfen.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, Essigester und Aether, sowie in Chloroform, löslich auch in heißem Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Beim Kochen mit Wasser wird sie zu α-Oxynaphtoesäure allmählich zurückverwandelt, was sich durch die Blaufärbung mit Ferrichlorid nachweisen läßt. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

α-Carbomethoxy-oxynaphtoylchlorid.

$CH_3O_2CO(1).C_{10}H_6.CO.Cl(2)$.

4 g α-Carbomethoxy-oxynaphtoesäure werden in gut getrocknetem Kolben mit 4,5 g schnell gepulvertem Phosphorpentachlorid ($1^1/_3$ Mol.) gemischt und einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch sich die Masse unter heftiger Salzsäureentwicklung bald in ein schwach gefärbtes Oel verwandelt, während etwas Phosphorpentachlorid unverändert zurückbleibt. Das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid wird durch längeres Erhitzen auf 50—60° im Vakuum (15 mm) möglichst vollständig verjagt und der nach dem Erkalten zu weißen Kristallmassen erstarrte Rückstand in 30 ccm heißem Ligroin gelöst. Nach dem Dekantieren oder Abfiltrieren von noch vorhandenem Phosphorpentachlorid kristallisiert dann beim Erkalten das Chlorid in derben, meist verwachsenen, farblosen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

Die Chlorbestimmung des mit kaltem Petroläther ausgewaschenen und im Vakuumexsikkator über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Körpers wurde nach der Cariusschen Methode ausgeführt.

0,1994 g Subst.: 0,1070 g AgCl.

Für $C_{13}H_9O_4Cl$ (264,53):

Ber.: Cl 13,40.

Gef.: Cl 13,28.

Das Chlorid schmilzt bei 96° (korr.) und zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol allmählich in der Kälte, schnell beim Erhitzen. Es ist in den gebräuchlichen organischen Solventien in der Kälte löslich und wird auch von heißem Petroläther aufgenommen.

α-Carbomethoxy-Oxynaphtoyl-p-Oxybenzoesäure

$CH_3O_2CO(1).C_{10}H_6.CO(2).OC_6H_4.COOH.$

Zu der mit Eis gekühlten Lösung von 1,38 g wasserfreier p-Oxybenzoesäure in 20 ccm (2 Mol.) n-Natronlauge gibt man unter kräftigem Schütteln in mehreren Portionen eine Lösung von 2,64 g (1 Mol.) α-Carbomethoxy-oxynaphtoylchlorid. Die Reaktion verläuft in wenigen Minuten und ist beendet, wenn die milchig getrübte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Alsdann säuert man an, nutscht ab und trocknet das ausgewaschene, farblose Produkt bei 100°. Waren die Substanzmengen sorgfältig abgewogen, so nähert sich die Ausbeute dieses schon fast reinen Rohprodukts, welches ohne weiteres verseift werden kann, der Theorie.

Zur Reinigung löst man in 25 Teilen heißem Aceton und versetzt mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung, wodurch beim Erkalten das Produkt in lanzettförmigen Nädelchen erhalten wird. Schönere, glänzende Kristalle kann man durch Lösen in 65 Teilen heißem Essigester und Versetzen mit Ligroin in der Wärme erzielen. Zur Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1636 g Subst.: 0,3932 g CO_2; 0,0595 g H_2O.

Für $C_{20}H_{14}O_7$ (366,11):

Ber.: C 65,55; H 3,85.

Gef.: C 65,55; H 4,07.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 231—232° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Sie ist in organischen Solventien durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird sie von Aceton aufgenommen, von heißem Essigester und von heißem Alkohol verlangt sie zur Lösung

etwa 60—70 Teile. Aus letzterem fällt sie durch Zusatz von Wasser in kurzen, glänzenden Spießen aus.

α-Oxynaphtoyl-p-oxybenzoesäure.

$OH(1).C_{10}H_6.CO(2).O.C_6H_4.COOH.$

3,66 g α-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-p-oxybenzoesäure werden fein gepulvert, mit 20 ccm Aceton und 30 ccm (3 Mol.) n-Ammoniak unter Umrühren übergossen, wodurch sie alsbald in Lösung gehen. Läßt man dieselbe 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich das Ammoniumsalz des Verseifungsproduktes zum größten Teil als weißer, körniger Niederschlag aus, während die darüber stehende Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt. Man nutscht den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und löst ihn in verdünntem, warmem Aceton. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Salzsäure, das schon fast reine Depsid aus. Es wird auf der Nutsche sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur vollständigen Reinigung löst man das Produkt in viel Aceton und engt diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur wieder beginnenden Trübung ein. Beim Erkalten scheidet sich dann das reine Produkt in kleinen, baumartig verwachsenen Nädelchen aus. Die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 40 % der Theorie. Die grün gefärbte Mutterlauge enthält neben unveränderter Carbomethoxyverbindung Produkte weitergehender Verseifung.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1431 g Subst.: 0,3682 g CO_2; 0,0503 g H_2O.

Für $C_{18}H_{12}O_5$ (308,10):
Ber.: C 70,11; H 3,93.
Gef.: C 70,17; H 3,93.

Das Depsid schmilzt nach Erweichen bei 246—247° (korr.) unter Zersetzung. In organischen Solventien ist es durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird es von Aceton, Essigester und Alkohol aufgenommen. Aus seiner Lösung in Essigester kristallisiert es durch Zusatz von Ligroin in dünnen biegsamen Nädelchen.

Seine alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid schwache Grünfärbung. Bei kurzem Kochen mit Wasser beobachtet man keine Veränderung.

β-Carbomethoxy-oxynaphtoesäure.

$CH_3O_2CO(2).C_{10}H_6.COOH(3)$.

Die Carbomethoxylierung der β-Oxynaphtoesäure erfolgt nach der bei der α-Carbomethoxy-oxynaphtoesäure gegebenen Vorschrift, wobei man aber zweckmäßig von möglichst reinem Material ausgeht, da die Reinigung der β-Carbomethoxyverbindung schwieriger als die der α-Verbindung ist.

Das aus der Benzolschicht körnig ausgeschiedene Produkt wird gleichfalls mit kaltem Benzol sorgfältig gewaschen, dann im Vakuumexsikkator über Paraffin vom Benzol befreit (80% Ausbeute)und zur Reinigung in der 6—7fachen Menge Essigester heiß gelöst, woraus durch Versetzen mit heißem Petroläther bis zur beginnenden Trübung die reine β-Carbomethoxy-oxynaphtoesäure in schönen, glänzenden, prismatischen Nadeln erhalten wird. Im Gegensatze zu der auch in

reinem Zustande gelb gefärbten β-Oxynaphtoesäure ist die Carbomethoxyverbindung vollständig farblos.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1594 g Subst.: 0,3712 g CO_2; 0,0600 g H_2O.

Für $C_{13}H_{10}O_5$ (246,08):

Ber.: C 63,39; H 4,10.

Gef.: C 63,51; H 4,21.

Die Säure schmilzt bei 174—175° (korr.) unter Zersetzung und schwacher Gelbfärbung. Ihre Löslichkeit in organischen Solventien ist durchweg geringer als die der isomeren α-Verbindung. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, sowie in warmem Aether und Chloroform, ziemlich schwer in heißem Benzol und nahezu unlöslich in Ligroin und Petroläther. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, jedoch weniger leicht als die α-Verbindung. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

β-Carbomethoxy-oxynaphtoylchlorid.

$CH_3O_2CO(2).C_{10}H_6.CO.Cl(3)$.

Die Darstellung geschieht nach der bei dem isomeren α-Chlorid gegebenen Vorschrift.

Das nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids zurückbleibende, fast farblose Produkt wird in 30 ccm hochsiedendem Ligroin heiß gelöst und daraus nach dem Abfiltrieren bei allmählichem Erkalten als farbloser, strahlig kristallinischer Körper in 80 % Ausbeute erhalten. Man wäscht ihn mit wenig kaltem Petroläther aus und trocknet ihn im Vakuumexsikkator über Phosphorsäureanhydrid. Die

nach der Cariusschen Methode ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0,2031 g Subst.: 0,1075 g AgCl.

Für $C_{13}H_9O_4Cl$ (264,52):

Ber.: Cl 13,40.

Gef.: Cl 13,09.

Das Chlorid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 107° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist in den gebräuchlichen organischen Solventien fast ebenso leicht löslich wie das α-Chlorid und wird auch von heißem Petroläther aufgenommen. In Alkohol und Wasser zersetzt es sich in der Kälte allmählich, schnell beim Erhitzen.

β-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-β-oxynaphtoesäure.

$CH_3O_2CO.C_{10}H_6.CO.O.C_{10}H_6.COOH.$

Die Darstellung der β-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-oxynaphtoesäure gelang in alkalischer Lösung nicht. Auch nach längerem Schütteln fielen beim Ansäuern immer unveränderte β-Oxynaphtoesäure und ihre Carbomethoxyverbindung aus. Dagegen ließ sich in einer Benzol-Dimethylanilinlösung die Kuppelung mit guter Ausbeute durchführen.

Zu einer Lösung von 2,65 g β-Oxynaphtoesäure in 60 ccm Benzol und 20 ccm Dimethylanilin gibt man 4,0 g in etwa 20 ccm Benzol gelöstes β-Carbomethoxy-oxynaphtoylchlorid. Die stark gelb gefärbte Flüssigkeit wird bei Zimmertemperatur $^3/_4$ Stunde lang auf der Maschine und dann mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure kräftig durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich das in Wasser unlösliche und in kaltem Benzol ziemlich schwer lösliche Kupplungsprodukt an der

Trennungsfläche der beiden Schichten zumeist aus. Man nutscht es ab, wäscht aus und trocknet im Vakuumexsikkator.

Zur Reinigung wird in etwa 40 Teilen heißem Essigester gelöst und mit warmem Ligroin so lange versetzt, bis sich die Bildung kleiner Nädelchen bemerkbar macht. Beim Erkalten kristallisiert alsdann die β-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-β-oxynaphtoesäure in langen, büschelig verwachsenen, farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 43 % der Theorie.

Aus der Benzolschicht der Mutterlauge läßt sich durch Versetzen mit Petroläther und Umkristallisieren des Niederschlags unter Verwendung von Tierkohle noch etwa 8 % an reinem Produkt gewinnen.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1144 g Subst.: 0,2898 g CO_2; 0,0406 g H_2O.

Für $C_{24}H_{16}O_7$ (416,13):

Ber.: C 69,21; H 3,88.

Gef.: C 69,09; H 3,97.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 215—217° (korr.) unter Zersetzung. Sie ist löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ihre alkoholische Lösung zeigt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

β-Oxynaphtoyl-β-oxynaphtoesäure.

$HO.C_{10}H_6.CO.O.C_{10}H_6.COOH$.

2,08 g β-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-β-oxynaphtoesäure

werden durch Uebergießen mit 30 ccm $^1/_2$ n-Ammoniak (3 Mol.) und 5 ccm Aceton in Lösung gebracht und unter Ausschluß der Luftkohlensäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei längerer Dauer der Verseifung wird die Di-β-oxynaphtoesäure zum Teil gespalten. Nach 3 Stunden versetzt man die trübe gewordene Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, wäscht den dabei entstehenden Niederschlag auf der Nutsche mit Wasser aus und trocknet bei 100°.

Zur Reinigung löst man ihn in etwa 50 Teilen heißem Aceton und versetzt die Lösung so lange mit Wasser von 60°, bis die Bildung kleiner Nädelchen wahrzunehmen ist. Beim Erkalten fällt dann das reine Depsid in feinen, büschelig angeordneten gelben Nädelchen aus (30 % Reinausbeute).

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1671 g Subst.: 0,4514 g CO_2; 0,0608 g H_2O.

Für $C_{22}H_{14}O_5$ (358,11):

Ber.: C 73,72; H 3,94.

Gef.: C 73,67; H 4,07.

Die Di-β-oxynaphtoesäure schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 245° (korr.) unter Braunfärbung und Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und fast unlöslich in Petroläther. In Soda und Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, welche aber beim Kochen in das Blaßgelb der Lösung des β-oxynaphtoesauren Salzes übergeht. Durch längeres Kochen mit Wasser zerfällt das Depsid in β-Oxynaphtoesäure. Auch nach sorgfältigster Reinigung bewahrt es ähnlich der einfachen Säure eine ausgesprochene Hellgelbfärbung, zeigt aber

im Gegensatz zu dieser mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nur schwache Grünfärbung.

Monocarbomethoxy-orsellinsäure.

$CH_3O_2CO.C_6H_2.(OH).(CH_3).COOH.$

Die von der Firma Theodor Schuchardt in Görlitz gelieferte Orsellinsäure ließ sich nicht ohne sorgfältige Reinigung zur Carbomethoxylierung verwenden. Vor allem mußte sie von oft erheblichen Mengen der ihr zum Ausgangsmaterial dienenden Lecanorsäure befreit werden. Da diese aber in Aether viel schwerer löslich ist, so bleibt sie beim Auskochen mit etwa 10 Teilen absolutem Aether fast ganz im Rückstand. Die braune ätherische Lösung läßt man abdampfen und kristallisiert zur weiteren Reinigung die zurückbleibenden Kristallmassen aus Essigester und Ligroin unter Verwendung von Tierkohle um.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 10 g Orsellinsäure in 119 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gibt man 6,2 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in mehreren Portionen unter kräftigem Schütteln. Nach Beendigung der Reaktion, die sich durch Verschwinden des Chloridgeruchs kundtut, bildet sich bei ungenügender Reinigung der Orsellinsäure in geringer Menge ein braunes, dickflüssiges Oel, von welchem man abfiltriert, da es die Verunreinigungen zum größten Teile einschließt. Das Filtrat wird mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure kräftig durchgeschüttelt und das ausfallende, schon fast farblose Produkt auf der Nutsche mit Wasser ausgewaschen.

Zur Reinigung löst man es nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator in etwa 6 Teilen siedendem Aceton, ver-

setzt mit Wasser von 60° bis zur beginnenden Ausscheidung eines braunen Oeles, kocht dann kurz mit Tierkohle auf und filtriert warm ab. Beim Erkalten kristallisiert die Monocarbomethoxyorsellinsäure in kurzen, glänzenden Prismen aus. Aus einer Rohausbeute von 75 % ließen sich etwa 35 % an reinem Produkt gewinnen.

Für die Analyse wurde bei 78° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1555 g Subst.: 0,3021 g CO_2; 0,0627 g H_2O.

Für $C_{10}H_{10}O_6$ (226,08):

Ber.: C 53,08; H 4,46.

Gef.: C 52,99; H 4,51.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 153 bis 154° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Ihre alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid wie Salicylsäure tief violette Färbung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Dicarbomethoxy-orsellinsäure.

$(CH_3O_2CO)_2.C_6H_2.(CH_3).COOH$.

Die Dicarbomethoxylierung wurde zunächst nach dem bei der β-Resorzylsäure erprobten Verfahren ausgeführt.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 6 g reiner Monocarbomethoxy-orsellinsäure und 6 g Dimethylanilin (2 Mol.) in einem Gemisch von 50 ccm reinem Benzol und 50 ccm trockenem Aether gibt man im Laufe einer halben Stunde 2,8 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in mehreren Portionen unter anhaltendem Schütteln. Gegen Ende der Re-

aktion bildet sich meist in geringer Menge ein hellbraunes Oel, von welchem man, da es die Verunreinigungen einschließt, die Benzolätherschicht abgießt, um es später gesondert aufzuarbeiten. Die abgegossene Lösung wird mit verdünnter Salzsäure kräftig durchgeschüttelt, sodann die Benzolätherschicht abgehoben, durch ein trockenes Filter gegossen und im Vakuumexsikkator eingedampft. Den zurückbleibenden, fast farblosen Kristallkuchen verreibt man mit etwas Petroläther und saugt ihn auf der Nutsche ab. Die Ausbeute an diesem, nur noch schwache Eisenchloridfärbung zeigenden Produkt beträgt 75 % der Theorie.

Man löst dasselbe zur Reinigung in der 6—7fachen Menge heißem Essigester und versetzt mit warmem Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich die Dicarbomethoxy-orsellinsäure in büschelig verwachsenen Nadeln aus, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr zeigen darf.

Das bei der Reaktion entstandene bräunliche Oel wird gleichfalls mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und getrocknet, dann in heißem Essigester gelöst und durch fraktioniertes Fällen mit Ligroin von den Verunreinigungen befreit.

Für die Analyse wurden die abgesaugten Kristalle bei 78° und 15 mm Druck im Vakuumexsikkator getrocknet. Trocknen bei 100° war wegen allmählich eintretender Zersetzung nicht angängig.

0,1505 g Subst.: 0,2786 g CO_2; 0,0576 g H_2O.

Für $C_{12}H_{12}O_8$ (284,10):

Ber.: C 50,69; H 4,26.

Gef.: C 50,49; H 4,28.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 133—134° (korr.) unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Aether, ziemlich leicht in warmem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Von Wasser wird sie nicht aufgenommen, geht aber beim Kochen unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung in Lösung.

Nachdem die Carbomethoxy-orsellinsäure nach der bei der β-Resorzylsäure bewährten Methode dargestellt worden war, zeigte sich, daß die Orsellinsäure im Gegensatz zu dieser auch in alkalischer Lösung mit guter Ausbeute dicarbomethoxyliert werden kann, wenn auch, wie der glatte Verlauf der Monocarbomethoxylierung beweist, das para-ständige Hydroxyl mit größerer Leichtigkeit angegriffen wird.

Zu der Dicarbomethoxy-orsellinsäure gelangt man also am schnellsten, indem man zunächst nach obiger Vorschrift monocarbomethoxyliert und nach Verschwinden des Chloridgeruches zu der Lösung ein weiteres Molekül n-Natronlauge und 1,1 Mol. chlorkohlensaures Methyl unter Schütteln und guter Kühlung allmählich gibt. Bei Beendigung der Reaktion bildet sich wieder ein braunes Oel, von welchem abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fällt verdünnte Salzsäure ein schon ziemlich reines Produkt aus, welches, ausgewaschen und getrocknet, aus Essigester und Ligroin umkristallisiert wird, wobei Verwendung von Tierkohle zuweilen geboten ist. Der in etwa 45 % Ausbeute erhaltene reine Körper zeigte Kristallform, Schmelzpunkt und Analysenzahlen der oben beschriebenen Dicarbomethoxy-orsellinsäure.

Die Darstellung des Chlorids ist bisher nicht gelungen, obwohl alle bekannten Chlorierungsmittel unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen zur Verwendung kamen. Man konnte zwar zunächst eine Salzsäureentwicklung wahrnehmen, das dabei entstehende gelbe Oel ließ sich auch mit Benzol und Ligroin aufnehmen und fiel daraus beim Erkalten zunächst als Sirup, der allmählich in Kristallform überging, aus. Diese Kristalle zeigten aber nach sorgfältigem Auswaschen mit Petroläther keine Chlorreaktion, sondern Schmelzpunkt und Analysenzahlen der Dicarbomethoxyorsellinsäure.

Carbomethoxy-ferulasäure.

$CH_3O_2CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:COOH.$

10 g Ferulasäure, welche aus Acetferulasäure durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgendes Umkristallisieren aus heißem Wasser in prachtvollen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden kann, löst man in 103 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) und versetzt sie unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln allmählich mit 5,5 g chlorkohlensaurem Methyl (1,1 Mol.). Nach dem Verschwinden des Chloridgeruches gibt man zu der durch ausgeschiedenes Natriumsalz getrübten Lösung verdünnte Salzsäure im Ueberschuß, wodurch sofort ein äußerst voluminöser farbloser Niederschlag entsteht. Derselbe wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet (92 % Ausbeute). Zur vollständigen Reinigung löst man ihn in 6—7 Teilen heißem Aceton, aus welchem die Carbomethoxy-

ferulasäure beim Erkalten in sehr schön ausgebildeten langen, farblosen Nadeln kristallisiert. Verdünntes Aceton, verdünnter Alkohol, sowie Essigester und Ligroin eignen sich ebenso zum Umkristallisieren. Dabei erhält man die Säure stets in langen, baumartig verwachsenen oder prismatischen Nadeln.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1533 g Subst.: 0,3248 g CO_2; 0,0688 g H_2O.

Für $C_{12}H_{12}O_6$ (252,10):

Ber.: C 57,12; H 4,80.

Gef.: C 57,04; H 4,96.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen gegen 186—187° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich mit Ausnahme von Aether, der sie ziemlich schwer, und Ligroin und Petroläther, die sie fast gar nicht aufnehmen. Im Gegensatze zur Ferulasäure ist sie in heißem Wasser kaum löslich. Mit Ferrichlorid zeigt sie keine Farbreaktion.

Carbomethoxy-feruloylchlorid.

$CH_3O_2CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COCl$.

Eine Mischung von 7 g trockener Carbomethoxy-ferulasäure und 7 g schnell gepulvertem Phosphorpentachlorid ($1^1/_4$ Mol.) erwärmt man in einem gut getrockneten Kolben, den man zur Beschleunigung der Reaktion mit 10 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid beschickt, etwa $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Unter heftiger Salzsäureentwicklung tritt allmählich vollständige Lösung ein.

Entfernt man die gelb gefärbte Flüssigkeit vom Wasserbade, so erstarrt sie zu einem Kristallkuchen, aus welchem man durch mehrstündiges Erhitzen auf 60—70° im Vakuumexsikkator das Phosphoroxychlorid und darin gelöstes überschüssiges Phosphorpentachlorid möglichst vollständig verjagt. Den nach dem Erkalten verbleibenden Rückstand löst man in 250 ccm hochsiedendem Ligroin und filtriert, wenn nötig, durch einen kurzhalsigen, stark vorgewärmten Trichter von etwa vorhandenen Verunreinigungen in ein mit etwas heißem Ligroin beschicktes Gefäß. Die Flüssigkeit erstarrt fast sofort zu einer Masse nur schwach gefärbter langer Nadeln, die auf der Nutsche abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet eine Ausbeute von 93 % der Theorie an reinem Chlorid ergaben.

Die Chlorbestimmung wurde nach der Cariusschen Methode ausgeführt.

0,1973 g Subst.: 0,1034 g AgCl.

Für $C_{12}H_{11}O_5Cl$ (270,55):

Ber.: Cl 13,11,

Gef.: Cl. 12,96.

Das Chlorid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 147° (korr.). Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sowie in warmem Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Petroläther. Mit Wasser und Alkohol in der Kälte geschüttelt, zersetzt es sich allmählich.

Carbomethoxy-feruloyl-p-oxybenzoesäure.

$CH_3O_2CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_4.COOH.$

Das gewöhnliche Kupplungsverfahren — Schütteln der

in 1 Mol. n-Natronlauge gelösten Säure mit der Lösung eines Moleküls Chlorid in Benzol oder Aether unter allmählicher Zugabe eines zweiten Moleküls n-Natronlauge — ergab auch bei den verschiedensten Reaktionsbedingungen nur recht mangelhafte Ausbeute. Aus 5 g Chlorid wurden auf diesem Wege höchstens 0,7 g Kupplungsprodukt gewonnen, während sich der größte Teil des Chlorids zersetzte.

Dagegen lieferte folgendes Verfahren befriedigende Ausbeute. 2,5 g Carbomethoxy-feruloylchlorid werden mit 1,27 g wasserfreier p-Oxybenzoesäure (1 Mol.) gemischt und mit etwa 10 ccm Acetylentetrachlorid übergossen. Man läßt die Masse, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, 5 Stunden lang im Oelbade bei einer Temperatur von 110°, wobei man allmähliche Lösung und darauf deutliche Salzsäureentwicklung wahrnimmt. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Kupplungsprodukt zum größten Teile aus. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit etwas kaltem Aceton aus. Das abgepreßte, fast farblose Produkt wird zur Reinigung in 60—70 Teilen heißem Aceton gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Trübung auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich das reine Kupplungsprodukt in teller- und halbkugelförmigen Kristallbildungen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 45 % der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,2022 g Subst.: 0,4540 g CO_2; 0,0826 g H_2O.

Für $C_{19}H_{16}O_8$ (372,12):

Ber.: C 61,27; H 4,33.

Gef.: C 61,24; H 4,57.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung gegen 246—247°

(korr.). Sie ist in den meisten organischen Solventien schwer löslich. Am leichtesten wird sie von heißem Aceton und Essigester aufgenommen. Auch ihre Alkalisalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Durch ein zweites, schon bei der Darstellung der α-Carbomethoxy-oxynaphtoyl-p-oxybenzoesäure beschriebenes Kupplungsverfahren, das sich, wie spätere Versuche zeigten, für die Synthese der Di-ferulasäure als allein brauchbar erwies, kann man gleichfalls, und zwar in kürzerer Zeit und mit besserer Ausbeute zur Carbomethoxy-feruloyl-p-oxybenzoesäure gelangen.

Einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,38 g p-Oxybenzoesäure in 20 ccm n-Natronlauge werden 2,7 g in 60 ccm trocknem Aceton gelöstes Carbomethoxy-feruloylchlorid unter fortwährendem Schütteln allmählich zugesetzt. Die dabei auftretende Gelbfärbung verschwindet, sowie nach Verbrauch der letzten Chloridmenge die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Ist dieser deutliche Farbenumschlag eingetreten, so versetzt man die Lösung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuß, wodurch ein flockig kristallinischer Niederschlag erzeugt wird. Man wäscht ihn auf der Nutsche mit Wasser aus und trocknet ihn bei 100°. Die Ausbeute an diesem Rohprodukte, welches schon den Schmelzpunkt des früher dargestellten reinen Kupplungsproduktes besitzt, beträgt 90 % der Theorie.

Die vollständige Reinigung erreicht man durch Umkristallisieren aus Aceton in der früher beschriebenen Weise.

Feruloyl-p-oxybenzoesäure.

$HO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_4.COOH.$

1,25 g Carbomethoxy-feruloyl-p-oxybenzoesäure werden mit 10 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) und 2 ccm Pyridin (als Lösungsmittel) übergossen, wobei eine braungefärbte Lösung entsteht. Man läßt dieselbe 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen und versetzt sie alsdann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Den entstehenden Niederschlag wäscht man auf der Nutsche mit Wasser aus und trocknet ihn bei 100° (92 % Ausbeute).

Zur Reinigung löst man in etwa 20 Teilen siedendem Aceton und versetzt mit 60° warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten kristallisiert das reine Depsid in perlmuttglänzenden, schön ausgebildeten Blättchen in einer Ausbeute von etwa 75—80 % der Theorie aus.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1626 g Subst.: 0,3873 g CO_2; 0,0669 g H_2O.

Für $C_{17}H_{14}O_6$ (314,11):

Ber.: C 64,95; H 4,49.

Gef.: C 64,96; H 4,61.

Das Depsid schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 233° (korr.) zu einer klaren, schwach bräunlichen Flüssigkeit. Es ist in Aceton, Alkohol und Essigester leichter löslich als die Carbomethoxyverbindung, wird aber wie diese von den übrigen organischen Solventien nur schwach aufgenommen. In Wasser ist es unlöslich und zersetzt sich darin auch nicht bei längerem Kochen. Seine alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid schwache Grünfärbung.

Carbomethoxy-feruloyl-ferulasäure.

$CH_3O_2CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COOH.$

Die Kupplung des Carbomethoxy-feruloylchlorids mit Ferulasäure gelang erst nach vielen Mißerfolgen.

In alkalischer Lösung schien sich überhaupt kein Kupplungsprodukt zu bilden und auch das beim Kuppeln mit p-Oxybenzoesäure so erfolgreich verwendete Verfahren: Längeres Erhitzen des Gemisches von Chlorid und Säure führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es entstand dabei, auch bei gelindem Erhitzen, unter Salzsäureentwicklung ein sehr schwer schmelzbarer Körper, der von keinem Lösungsmittel, mit Ausnahme von Phenol merklich aufgenommen wurde und wechselnde, auf höhere Kondensationsprodukte stimmende Analysenzahlen zeigte.

Durch Verwendung von Dimethylanilin und Benzol, welche bei der Synthese der Di-β-oxynaphtoesäure so gute Dienste geleistet hatte, gelangte man ebensownig zu dem gesuchten Produkt. Aus den beim Ansäuern entstehenden amorphen Fällungen ließen sich immer nur die Ausgangskomponenten isolieren. Erhitzen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser führte dagegen wieder zu komplizierteren Kondensationsprodukten.

Endlich fand sich dann in dem schon früher beschriebenen Verfahren: Schütteln der in 2 Mol. n-Natronlauge gelösten Säure mit dem in Aceton gelösten Chlorid, eine äußerst einfache und ergiebige Kupplungsmethode.

2,71 g Carbomethoxy-feruloylchlorid werden in 60 ccm getrocknetem Aceton gelöst und in mehreren Portionen zu

einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,94 g Ferulasäure (1 Mol.) in 20 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) unter fortwährendem Schütteln gegeben. Die dabei auftretende Gelbfärbung verschwindet, sobald alle Natronlauge verbraucht ist. Nach Eintritt dieses Farbenumschlages säuert man die (durch ausgeschiedenes Natriumsatz) milchig getrübte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Der entstehende, sehr fein verteilte Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur Reinigung löst man ihn in etwa 220—240 Teilen heißem Aceton und versetzt mit Wasser von 60° bis zur beginnenden Trübung, wodurch beim Erkalten die Carbomethoxy-feruloyl-ferulasäure in lanzettförmigen oder viereckigen, farblosen Tafeln auskristallisiert. Ausbeute 76% der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1622 g Subst.: 0,3663 g CO_2; 0,0713 g H_2O.

Für $C_{22}H_{20}O_9$ (428,16):

Ber.: C 61,66; H 4,71.

Gef.: C 61,59; H 4,92.

Die Säure schmilzt gegen 229—230° (korr.) unter Zersetzung und schwacher Gelbfärbung. Sie ist in organischen Solventien durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird sie von heißem Essigester und Aceton aufgenommen, von letzterem braucht sie etwa 60—65 Teile. In Soda und Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe.

Feruloyl-ferulasäure.

$HO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COOH.$

2,14 g Carbomethoxy-feruloyl-ferulasäure werden mit 15 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) und 5 ccm Pyridin (als Lösungsmittel) übergossen und 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure bildet sich ein dicker, schleimiger Niederschlag, dessen Abnutschen ziemlich zeitraubend ist. Hat man ihn ausgewaschen und getrocknet, so löst man ihn zur Reinigung in etwa 40 Teilen, mit 5 ccm Wasser verdünntem, heißem Aceton, kocht mit Tierkohle auf und fällt durch Zusatz von 60° heißem Wasser das Depsid in glänzenden Plättchen. Um zu einem fast farblosen Produkt zu gelangen, ist es zuweilen erforderlich, diese Operation zu wiederholen. Aus 1,68 g Rohprodukt (90 %) läßt sich dabei 1,1 g reines Depsid (60 %) gewinnen.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1597 g Subst.: 0,3794 g CO_2; 0,0703 g H_2O.

Für $C_{20}H_{18}O_7$ (370,14):

Ber.: C 64,84; H 4,90.

Gef.: C 64,80; H 4,93.

Das Depsid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 241 bis 242° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Es ist in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich; am leichtesten wird es von schwach verdünntem Aceton, heißem Alkohol und Essigester aufgenommen. Aus letzterem kristallisiert es auf Zusatz von Ligroin in schön ausgebildeten, glänzenden

Plättchen. In Wasser wird es durch mehrstündiges Kochen in geringer Menge gelöst und fällt daraus mikrokristallinisch wieder aus. Ein Zerfall in Ferulasäure läßt sich dabei nicht beobachten. Die Di-ferulasäure löst sich in Natriumkarbonat mit gelber Farbe, welche auch beim Erhitzen bestehen bleibt, während ihre Lösung in Alkali schon beim Stehen in der Kälte, schnell aber beim Erhitzen ihre intensive Gelbfärbung gegen das blasse Hellgelb der Lösung des ferulasauren Salzes vertauscht. Ihre alkoholische Lösung zeigt mit Ferrichlorid schwache Grünfärbung.

o-Carbomethoxy-cumaroyl-o-cumarsäure.

$CH_3O_2CO.C_6H_4.CH:CH.COO.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

Das bei der Synthese der Di-ferulasäure beschriebene Kupplungsverfahren erwies sich auch für die Darstellung der o-Carbomethoxy-cumaroyl-o-cumarsäure als das einzig brauchbare.

2,41 g o-Carbomethoxy-cumaroylchlorid werden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Schütteln in mehreren Portionen zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,64 g o-Cumarsäure (1. Mol.) in 20 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gegeben. Die Beendigung der Reaktion ist an dem deutlichen Farbenumschlag vom Hellgelben ins Farblose zu erkennen. Ist dieser eingetreten, so versetzt man die Lösung mit verdünnter, überschüssiger Salzsäure, wodurch das Kupplungsprodukt als ein bald zu Nadeln erstarrendes Oel ausfällt. Dasselbe wird ausgewaschen, getrocknet (80 % Ausbeute) und zur Reinigung in 15 Teilen heißem Aceton gelöst. Aus diesem

wird durch Zusatz von Wasser die Säure in Form langer glänzender Nadeln ausgefällt.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1578 g Subst.: 0,3777 g CO_2; 0,0628 g H_2O.

Für $C_{20}H_{16}O_7$ (368,12):

Ber.: C 65,19; H 4,38.

Gef.: C 65,28; H 4,45.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 170° (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester, Chloroform und Aether, sowie in warmem Benzol; in Ligroin und Petroläther dagegen fast unlöslich.

Ihre Lösung in Soda ist gelb gefärbt, während die der o-Carbomethoxy-cumarsäure farblos und die der o-Cumarsäure von gelbgrüner Fluoreszenz ist.

o-Cumaroyl-o-cumarsäure.

$HO.C_6H_4.CH:CH.COO.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

1,1 g Carbomethoxyverbindung werden mit 18 ccm $^1/_2$ n-Ammoniak (3 Mol.) übergossen, wobei sich eine kräftig gelb gefärbte Lösung bildet. Man läßt dieselbe unter Ausschluß der Luftkohlensäure bei Zimmertemperatur 4 Stunden lang stehen und säuert sie alsdann mit verdünnter Salzsäure an. Der dabei entstehende, zuerst zähe Niederschlag erstarrt alsbald kristallinisch. Er wird abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet.

Zur Reinigung löst man den schwach bräunlich gefärbten Körper in 15 Teilen heißem Essigester und versetzt mit warmem Ligroin, bis sich ein bräunliches, Verunreinigungen

einschließendes Oel auszuscheiden beginnt. Dann wird kurz mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten kristallisiert das reine Depsid in glänzenden, weißen Plättchen aus. Infolge der erheblichen Verluste beim Reinigen der Substanz betrug die Ausbeute an reinem Produkt nur etwa 30 % der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1605 g Subst.: 0,4095 g CO_2; 0,0676 g H_2O.
Für $C_{18}H_{14}O_5$ (310,11):
Ber.: C 69,65; H 4,55.
Gef.: C 69,58; H 4,71.

Die Di-o-cumarsäure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 188—190° (korr.) unter Blasenentwicklung und schwacher Gelbfärbung. Ihr Schmelzpunkt liegt also tiefer als der der o-Cumarsäure selbst. Auch ist sie in den gebräuchlichen organischen Solventien durchweg leichter löslich als diese. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester und in warmem Aether, sehr schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. In kochendem Wasser löst sie sich merklich und fällt daraus in sternförmig verwachsenen Nadeln aus. Mit Eisenchlorid zeigt ihre alkoholische Lösung nur sehr schwache Grünfärbung.

Die gelbe Färbung ihrer Lösung in Soda bleibt auch beim Erhitzen bestehen, während ihre alkalische Lösung bald die gelbgrün fluoreszierende Färbung des o-cumarsauren Salzes annimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin Januar 1910 begonnen und Juli 1911 zu Ende geführt.

Seiner Exzellenz, Herrn Geheimrat E. Fischer spreche ich für Anregung und förderliche Leitung derselben sowie für das mir in deren Verlaufe erwiesene lebhafte Interesse auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Hoesch, evangel. Bekenntnisses, bin am 26. März 1882 als Sohn des Papierfabrikanten Walter Hoesch und seiner Frau, geb. Benecke zu Düren im Rheinland geboren, woselbst ich die Oberrealschule bis zur Erlangung des Reifezeugnisses im März 1900 besuchte. In der Absicht, die Ingenieurlaufbahn einzuschlagen, beschäftigte ich mich von Mai 1900 bis Mai 1901 als Volontär in einer Maschinenfabrik Belgiens, diente darauf bei den 11. Husaren in Düsseldorf und bezog im Herbst 1902 die Technische Hochschule zu Hannover, welche ich nach Besuch der Vorlesungen und Uebungen der Herren Kiepert, Runge, Rodenberg, Prandtl, Dieterici, Seubert, Rinne, Frank, Klein, Lang, Fischer, Kohlrausch, Launhardt, v. Roessler und Schaefer und nach bestandenem Vorexamen im Herbst 1904 verließ. Das darauf folgende Studium an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, welches ich zum Besuche der Vorlesungen und Uebungen der Herren Riedler, Stumpf, Slaby, Wedding, Müller-Breslau, Josse, Hartmann, E. und W. Reichel, Grunmach, Kriegar-Menzel, Paasche, Warschauer und Petzold benutzte, wurde, durch längere Abwesenheit aus Gesundheitsrücksichten unterbrochen, Ostern 1907 gegen das Studium der Chemie an der Universität zu Berlin vertauscht. Dort folgte ich den Vorlesungen und Uebungen der Herren E. Fischer, Liebermann, van 't Hoff und Riehl, legte im November mein Verbandsexamen ab und begann, daran anschließend, meine Doktorarbeit, welche ich im Juli 1911 zu Ende führte. — Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. November 1911.